

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-129387
 (43)Date of publication of application : 09.05.2002

(51)Int.Cl. C25D 11/26
 C23G 1/02

(21)Application number : 2000-319514 (71)Applicant : R & D INST OF METALS &
 COMPOSITES FOR FUTURE
 INDUSTRIES

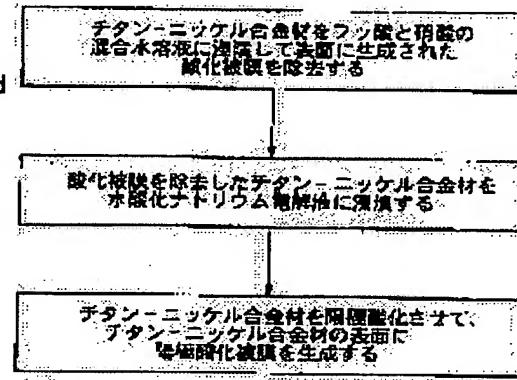
(22)Date of filing : 19.10.2000 (72)Inventor : OGISU TOSHIMITSU

(54) SURFACE TREATMENT METHOD FOR TITANIUM-NICKEL ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesiveness of an titanium-nickel alloy to be bonded onto the other material, by forming an anodic oxide film on the surface of the titanium-nickel alloy after removing an oxide film formed on the surface of the titanium-nickel alloy.

SOLUTION: This method comprises removing the formed oxide film 2 on the surface of the titanium-nickel alloy 1 by immersing the alloy in a mixed aqueous solution of hydrofluoric acid and nitric acid at an atmospheric bath temperature for a predetermined time, and anodizing the alloy 1 of which the oxide film 2 has been removed, in a sodium hydroxide solution to form an anodic oxide film on the surface of the alloy.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-129387
(P2002-129387A)

(43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)

(51) Int.Cl.⁷ 譲別記号
C 2 5 D 11/26 3 0 2
C 2 3 G 1/02

F I
C 2 5 D 11/26
C 2 3 G 1/02

テ-7コ-ト[°](参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-319514(P2000-319514)

(22)出願日 平成12年10月19日(2000. 10. 19)

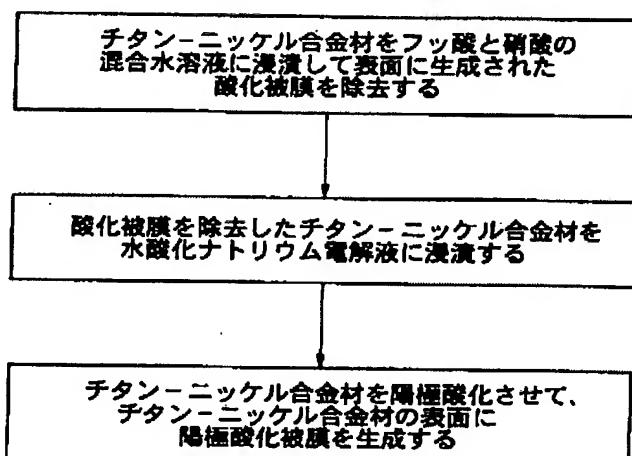
(71) 出願人 599168774
財団法人 次世代金属・複合材料研究開発
協会
東京都港区虎ノ門三丁目25番2号
(72) 発明者 荻 畑 敏 充
東京都新宿区西新宿一丁目7番2号 富士
重工業株式会社内
(74) 代理人 100064285
弁理士 佐藤 一雄 (外3名)
Fターム(参考) 4K053 PA09 QA07 RA16 RA17 YA03

(54) 【発明の名称】 チタンニッケル合金材の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】チタンニッケル合金材の表面に生成された酸化被膜を完全に除去するとともに、チタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成することでチタンニッケル合金材を他の材料に接着する際の接着性の向上を図る。

【解決手段】 チタンニッケル合金材1をフッ酸と硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬して表面に生成された酸化被膜2を除去し、酸化被膜2を除去したチタンニッケル合金材1を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理し、チタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】チタンニッケル合金材をフッ酸と硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬して表面に生成された酸化被膜を除去し、酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理し、チタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成することを特徴とするチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項2】フッ酸と硝酸の混合水溶液は、3%濃度のフッ酸と10~15%濃度の硝酸であることを特徴とする請求項1に記載のチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項3】チタンニッケル合金材の浸漬時間は、3分から5分であることを特徴とする請求項1または2に記載のチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項4】水酸化ナトリウム溶液は、10~15%濃度の水酸化ナトリウムを有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項5】陽極酸化処理は、電解液温度10~20°C、電圧10~20V、電解時間30~60秒で行われることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項6】チタンニッケル合金材を3%濃度のフッ酸と10~15%濃度の硝酸の混合水溶液の常温浴に3分から5分浸漬してチタンニッケル合金材の表面の酸化被膜を除去することを特徴とするチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項7】酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を10~15%濃度の水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理してチタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成することを特徴とするチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【請求項8】陽極酸化処理は、電解液温度10~20°C、電圧10~20V、電解時間30~60秒で行われることを特徴とする請求項7に記載のチタンニッケル合金材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、次世代航空機構造、衛生及び宇宙ステーション等の宇宙機器、超高層建築、公共インフラストラクチャ及び高速車両等に適用される構造用知的複合材料に用いられるチタンニッケル合金材の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】チタンニッケル合金製品には、予め定めた形状から別の形状に変形させた場合に、変形した形状に熱を加えることで変形後の形状が変形前の形状に戻る特性を有するものがある。このような特性を有するチタンニッケル合金は、携帯電話アンテナ、炊飯器圧力

2

蓋、コーヒーメーカー、女性用下着（ブラジャー／ワイヤー）等に用いられている。

【0003】現在量産されているチタンニッケル合金材においては、チタンニッケル合金材の熱処理時に表面に生成される酸化被膜が、構造的に緻密で強固であるため、この酸化被膜を一般的なチタン合金材に用いられている表面処理方法によって除去することができない。

【0004】一方、チタンニッケル合金箔は、知的複合材料等のように材料内部に埋め込んで使用されることがあり、チタンニッケル合金箔と複合材料の高強度樹脂とを高い接着強度で接着することが必要であるが、チタンニッケル合金材に生成される酸化被膜が、チタンニッケル合金材と複合材料の高強度樹脂を高い接着強度で接着することの障害となっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】現在の技術水準では、チタンニッケル合金材の表面に生成された酸化被膜を除去することができないので、チタンニッケル合金材と複合材料の高強度樹脂を高い接着強度で接着するためには、チタンニッケル合金材の表面に生成された酸化被膜の上に非金属コーティング等の比較的密着性がよいが强度を必要としないコーティングを施すようにしている。

【0006】しかしながら、チタンニッケル合金材を知的複合材料等のように材料内部に埋め込んで使用する場合や、チタンニッケル合金材に接着力の高いコーティングが要求される場合、チタンニッケル合金材の表面に生成された酸化被膜を除去することが要望されている。

【0007】本発明は、上記した点に考慮してなされたもので、チタンニッケル合金材の熱処理時に生成される酸化被膜を完全に除去するとともに、酸化被膜を除去した後に別の酸化被膜を形成することで接着特性とコーティング特性を向上させるチタンニッケル合金材の表面処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法は、チタンニッケル合金材をフッ酸と硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬して

表面に生成された酸化被膜を除去し、酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理してチタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成し、チタンニッケル合金材の接着特性とコーティング特性を向上させることができる。

【0009】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法は、チタンニッケル合金材を3%濃度のフッ酸と10~15%濃度の硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬することでチタンニッケル合金材の表面の酸化被膜を除去することができる。

【0010】本発明のチタンニッケル合金材の表面処

3

理方法は、酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理してチタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成することで、チタンニッケル合金材の接着特性とコーティング特性向上させることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法のブロック図を示し、本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法は、チタンニッケル合金材の表面の酸化被膜を除去するために、チタンニッケル合金材の処理条件1

チタンニッケル合金材の処理条件1

試料 チタンニッケル合金箔

処理液 (1) 3%濃度フッ酸と5%濃度の硝酸の混合水溶液

(2) 3%濃度フッ酸と10%濃度の硝酸の混合水溶液

(3) 3%濃度フッ酸と15%濃度の硝酸の混合水溶液

処理液温度 室温

処理時間 (1) 1分間浸漬

(2) 3分間浸漬

(3) 5分間浸漬

処理条件1の実験結果を図2に示す。図2において、チタンニッケル合金箔1に付着した酸化被膜(斜線部分)を符号2で示し、チタンニッケル合金箔1の酸化被膜2が除去された部位(白抜き部分)を符号3で示す。

【0014】チタンニッケル合金箔1の酸化被膜2は、3%濃度フッ酸と5%濃度の硝酸の混合水溶液に室温で3分間浸漬しても一部が除去されるだけであり、3%濃度フッ酸と10%濃度の硝酸の混合水溶液に室温で1分間浸漬すると一部が除去され、室温で5分間浸漬すると完全に除去され、3%濃度フッ酸と15%濃度の硝酸の混合水溶液に室温で1分間浸漬すると一部が除去され、室温で3分間浸漬すると完全に除去された。

【0015】図3はチタンニッケル合金箔1の酸洗前の表面粗さを示す図であり、図4はチタンニッケル合金箔1の酸洗を行い被膜を除去した後の表面粗さを示す図である。

【0016】チタンニッケル合金箔1は、酸洗前の段階では、表面に酸化被膜2が付着しており、表面粗さは、Raが0.07~0.09、Rtが0.45~0.67であり、酸洗後の段階では、酸化被膜2が除去され、Raが0.22~0.37、Rtが2.37~5.12である。

【0017】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法は、チタンニッケル合金材と他の材料を接着する場合の接着性向上のために、チタンニッケル合金材1を下記する処理条件2で処理した。

【0018】チタンニッケル合金材の処理条件2

処理液 10%~15%NaOH

処理液温度 10~20°C

4

ニッケル合金材をフッ酸と硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬し、チタンニッケル合金材の接着特性とコーティング特性を向上させるために、酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理してチタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成する。

【0019】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法においては、チタンニッケル合金材の表面の酸化被膜を除去するために、チタンニッケル合金材1を下記する処理条件1で処理した。

【0013】

電圧 10~20V

電解時間 30~60秒

なお、処理液であるNaOHの濃度を10%以下にすると、処理時間が長くなつて品質のばらつきが多くなり、NaOHの濃度を15%以上にすると、母材であるチタンニッケル合金材の溶出または漫食が大きいので安定した処理ができない。

【0019】図5は、陽極酸化処理したチタンニッケル合金材の表面粗さを示す図であり、酸化被膜2を除去したチタンニッケル合金箔1の表面に別の陽極酸化被膜が生成されており、表面粗さは、Raが0.033~0.45、Rtが3.80~4.30である。

30

【0020】図6は、本発明による処理方法で処理されたチタンニッケル合金箔および従来の方法で処理されたチタンニッケル合金箔をASTM D3167により測定した引き剥がし強度を示すグラフである。

【0021】図6において、タイプAは、1.2%濃度フッ酸と3.5%濃度の硝酸の混合水溶液で酸洗いし、リン酸3ナトリウム、フリカナトリウムおよびフリカ水素の混合溶液で化成被膜処理したチタンニッケル合金箔、タイプBは、1.2%濃度フッ酸と3.5%濃度の硝酸の混合水溶液で酸洗いしたチタンニッケル合金箔、タイプCは本発明の処理条件1の処理液(3)と処理時間

40

(2)の条件で処理されたチタンニッケル合金箔、タイプDは、本発明の処理条件1の処理液(3)と処理時間(2)の処理と処理条件2で処理されたチタンニッケル合金箔を示す。

【0022】図6に示す測定結果によれば、処理条件1の処理液(3)と処理時間(2)の処理により酸洗いしたチタンニッケル合金箔(タイプC)は、従来のタイ

50

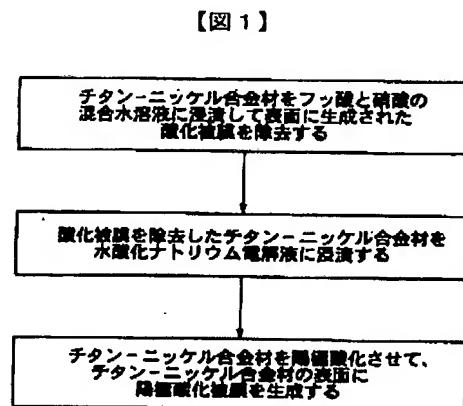
PAのチタンニッケル合金箔およびタイプBのチタンニッケル合金箔と平均荷重および平均強度においてほとんど差がないが、処理条件1の処理液(3)と処理時間(2)の処理と処理条件2で処理したチタンニッケル合金箔(タイプD)は、従来のタイプA、タイプBおよび本発明のタイプCのチタンニッケル合金箔と比較して、平均荷重および平均強度が約2倍である。

【0023】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、チタンニッケル合金材をフッ酸と硝酸の混合水溶液の常温浴に所定時間浸漬することで、チタンニッケル合金材の表面に生成された酸化被膜を完全に除去することができ、酸化被膜を除去したチタンニッケル合金材を水酸化ナトリウム溶液で陽極酸化処理して、チタンニッケル合金材の表面に陽極酸化被膜を生成することで、チタンニッケル合金材を他の材料に接着する際の接着性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方



【図1】

法の工程順を示すブロック図。

【図2】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法で表面処理されたチタンニッケル合金材の酸洗い前後の外観を示す写真。

【図3】図2のチタンニッケル合金材の酸洗い前の表面粗さを示す図。

【図4】図2のチタンニッケル合金材の酸洗い後の表面粗さを示す図。

【図5】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法で表面処理されたチタンニッケル合金材の陽極酸化処理後の表面粗さを示す図。

【図6】本発明のチタンニッケル合金材の表面処理方法で表面処理されたチタンニッケル合金材の引き剥がし強度を示す図。

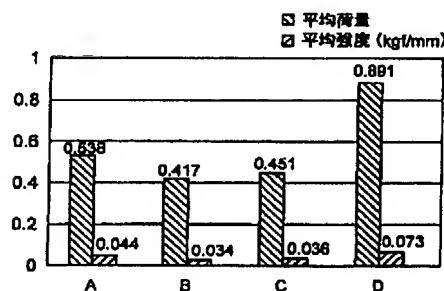
【符号の説明】

1 チタンニッケル合金箔

2 酸化被膜

3 チタンニッケル合金箔の酸化被膜が除去された部位

【図6】



【図2】

酸洗前材	溶組成	浸漬時間(分)		
		1	3	5
	HF/HNO ₃ (3%/5%)	—	2 3 2 1	—
	HF/HNO ₃ (3%/10%)	2 2 1 3	2 3 2 1	3 1
	HF/HNO ₃ (3%/15%)	2 3 2 1	3 1	—

酸洗材の外観写真

【図 3】

測定位置

測定方向	測定位置	Ra(μm)	Rt(μm)	PPI(個/in)		
				5(μin)	10(μin)	25(μin)
C方向	B部	0.07	0.45	0	0	0
L方向	D部	0.09	0.67	0	0	0

【図 4】

測定位置

測定方向	測定位置	Ra(μm)	Rt(μm)	PPI(個/in)		
				5(μin)	10(μin)	25(μin)
C方向	A部	0.37	3.30	287	178	57
	B部	0.25	5.12	273	121	19
	C部	0.31	3.11	311	181	32
L方向	D部	0.22	2.37	254	89	13

【図 5】

測定位置

測定方向	測定位置	Ra(μm)	Rt(μm)	PPI(個/in)		
				5(μin)	10(μin)	25(μin)
C方向	A部	0.43	3.97	337	228	64
	B部	0.45	3.80	382	273	95
	C部	0.33	4.30	382	216	51
L方向	D部	0.37	3.89	349	260	51